

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA1105(等級 A) 四氯化碳 carbon tetrachloride 編輯日期：07/30/2003

容許濃度 參考資料：NIOSH 1003 (8/15/1994) [1]

行政院勞工委員會：2 ppm(皮膚)

分子式：CCl₄

OSHA：10 ppm

分子量：153.84

NIOSH：2 ppm；STEL 2 ppm

別名：tetrachloroemethane

ACGIH：5 ppm(皮膚)

(1 ppm = 6.29 mg/m³ NTP)

基本物性：

CAS No.：56-23-5

液態：密度1.585g/mL @20 °C

RTECS No.：FG4900000

沸點：76.7 °C

蒸氣壓：91.3mmHg@20 °C

採	樣 [1]	分	析
採樣介質：活性碳管(100 mg/50 mg)		儀器：GC/FID	
流 率：10~200 mL/min		分析物：四氯化碳	
採樣體積：最小 0.75 L @4 ppm		脫 附：1 mL CS ₂ ， 放置 30 分鐘	
最大 32 L @20 ppm		注射量：3 µL	
樣本運送：例行性		溫 度—注入口：240 °C	
樣本穩定性：15天回收率75%@4 °C		—偵檢器：240 °C	
現場空白樣本：每批樣本數的10%，至少需二個以上。		—管 柱：4 °C/分	
		40 °C————→140 °C	
		(9 分) (0.5 分)	
準 確 度 [1]		載流氣體：氮氣，5.6 mL/min	
範 圍：65-299 mg/m ³		管柱：30 m × 0.53 mm ID，fused silica WCOT，DB-1	
偏 差：-1.6 %		標準樣本：分析物溶於 CS ₂ 中	
總變異係數(CV _T)：9.2 %		檢量線範圍：0.01~10 mg/mL	
準 確 度：18 %		可量化最低量：0.01 mg/樣本	
		分析變異係數(CV _a)：1.32 %	

適用範圍[1]：濃度 20 ppm 最多可採集 32 L 空氣樣本。在高濕環境下會使四氯化碳被活性碳吸附的能力降低，且破出體積亦會大大降低。

干 擾[1]：未研究。原則是改變 GC 管柱或分離條件以克服干擾物質對分析物所造成的干擾。

安全衛生注意事項：四氯化碳會抑制中樞神經系統，為可疑的人類致癌物。其主要症候為頭痛、暈眩、協調功能喪失、噁心、失去意志、肝損害、腎衰竭、心臟衰竭等。CS₂ 有毒，易燃，(閃火點 = -30°C)，準備樣本及標準品時，需在通風良好的煙櫃中進行。

註：本方法有標出參考文獻處，指內容係直接引用該文獻。

1. 試藥

- 1.1 脫附劑： CS_2 ：層析分析級，可內含合適的內標定品。
- 1.2 分析物：四氯化碳（試藥級）。
- 1.3 正己烷（試藥級）。
- 1.4 氮氣或氦氣。
- 1.4 氫氣。
- 1.5 經過濾之空氣。

2. 設備

- 2.1 採集設備：活性碳管(100 mg/50 mg)，見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之採樣介質 [3]。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 10~200 mL/min。
- 2.3 氣相層析儀：備有火焰離子化偵檢器（FID）、積分器，以及管柱。
- 2.4 2 mL 玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯（PTFE）內襯的蓋子。
- 2.5 1 mL 定量吸管和吸球。
- 2.6 5、10、25、100 μL 之微量注射針筒。
- 2.7 量瓶。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流率校正，見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之採樣 [3]。
- 3.2 以正確且已知的流率採集空氣。採樣泵流率為10~200 mL/min，應採集的氣體積約0.75~32 L。
- 3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封。

4. 脫附效率測定與樣本脫附

4.1 脫附效率測定

- 4.1.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之脫附效率 [3]。
- 4.1.2 將活性碳管兩端切開，倒出後段的活性碳採樣介質，丟棄之。

4.1.3 以微量注射針筒取適量的分析物，直接注入前段的活性碳管上。添加量為0.09~0.39 mg。

4.1.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封，冷藏靜置過夜。

4.1.5 以脫附劑脫附後，進行分析。

4.1.6 以分析物回收質量除以添加質量，計算脫附效率。

4.2 樣本脫附

4.2.1 打開活性碳管塑膠蓋，將斷口切開，使開口與管徑同大，把前端之玻璃綿拿出丟棄，前段之活性碳倒入 2 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔之 PU 泡綿，後段之活性碳倒入另一個 2 mL 的玻璃小瓶。此二樣本應分開分析。

4.2.2 每一玻璃小瓶中，加入脫附劑1 mL，立即蓋上瓶蓋。

4.2.3 放置30分鐘，偶爾搖動。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之檢量線製作與品管 [3]。

5.1.2 加已知量的標準品於盛有脫附劑的10 mL量瓶中，以正己烷稀釋至其刻度。所建立之檢量線濃度範圍約為0.01~10 mg/mL。

(註：至少應配製5種不同濃度的標準溶液，以建立檢量線。)

5.1.3 將樣本、標準溶液與空白樣本同批一起分析。

5.1.4 以波峰面積(或高度)對分析物的濃度，繪製檢量線。

5.2 品質管制

5.2.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之檢量線製作與品管 [3]。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

	條 件
儀器	GC/FID
管柱	30 m × 0.53 mm ID , fused silica WCOT, DB-1
流率 (mL/min)	
空氣	400
氫氣	40
氮氣	5.6
溫度 (°C)	
注入口	240
偵檢器	240
管 柱	4 °C/分 40 °C $\xrightarrow{\hspace{1.5cm}}$ 140 °C (9 分) (0.5 分)

6.2 大約滯留時間

化 合 物	滯留時間 (分鐘)
二硫化碳	6.50
正己烷	8.53
四氯化碳	14.40
甲苯	19.05

註：正己烷為稀釋溶液，內標定品為甲苯

6.3 脫附效率*

化合物	** 容許濃度 (ppm)	相當採樣 體積 (L)	添加量 (mg/樣本)	平均脫附 效率 (%)	分析變異 係數CVa (%)
四氯化碳	2	7~31	0.09~0.39	103.8	1.32

*採集介質為 SKC 型號226-01 活性碳管。

**行政院勞工委員會民國84年6月之標準。

6.4 注射樣品進入氣相層析儀，使用自動注射器或採用溶劑沖刷注射技術(solvent flush injection technique)—10 µL 之注射器先以溶劑(CS₂)沖刷數次濕潤針管與活塞，取 3 µL 溶劑後，吸入 0.2 µL 空氣，以分開溶劑與樣品，針頭再浸入樣品中吸入 3 µL 樣品後，在空氣中後退 1.2 µL，以減少針頭樣品蒸發之機會，檢視注射針之針管樣品佔 2.9~3.1 µL。

6.5 以電子積分器或其他適當方法計算面積（或高度），分析結果自檢量線上求出。

7. 計算

$$C = \frac{(W_f - B_f + W_b - B_b) \times 10^3}{V}$$

式中：

C：空氣中有害物濃度 (mg/m³)

V：採集氣體體積 (L)

W_f：活性碳採集介質前段所含分析物之質量 (mg)

W_b：活性碳採集介質後段所含分析物之質量 (mg)

B_f：現場空白樣本前段的算術平均質量 (mg)

B_b：現場空白樣本後段的算術平均質量 (mg)

註：如(W_b) > (W_f/10)即表破出，樣本可能有損失。

8. 方法驗證

	測 試 一	測 試 二
儀 器	GC/FID	GC/ FID
分析條件		
溫度 (°C)		
注入口	190 °C	190 °C
偵檢器	250 °C	250 °C
管 柱	40 °C/分	15 °C/分
	65 °C —————> 140 °C	40 °C —————> 140 °C
	(4分) (0.5分)	(9分) (1分)
流率(mL/min)		
空氣	400	0.9 kg/cm ² *
氫氣	33	0.6 kg/cm ² *
氮氣	16.3	3.2 kg/cm ² *
管 柱	30 m × 0.53 mm ID, fused silica WCOT, DB-1	30 m × 0.53 mm ID, fused silica WCOT, DB-1
平均脫附效率 (%)	98.4	97.4
CV _a (%)	1.1	1.6

*測試實驗室僅提供氣體壓力資料。

9. 高濕環境下破出測試與樣本貯存穩定性測試

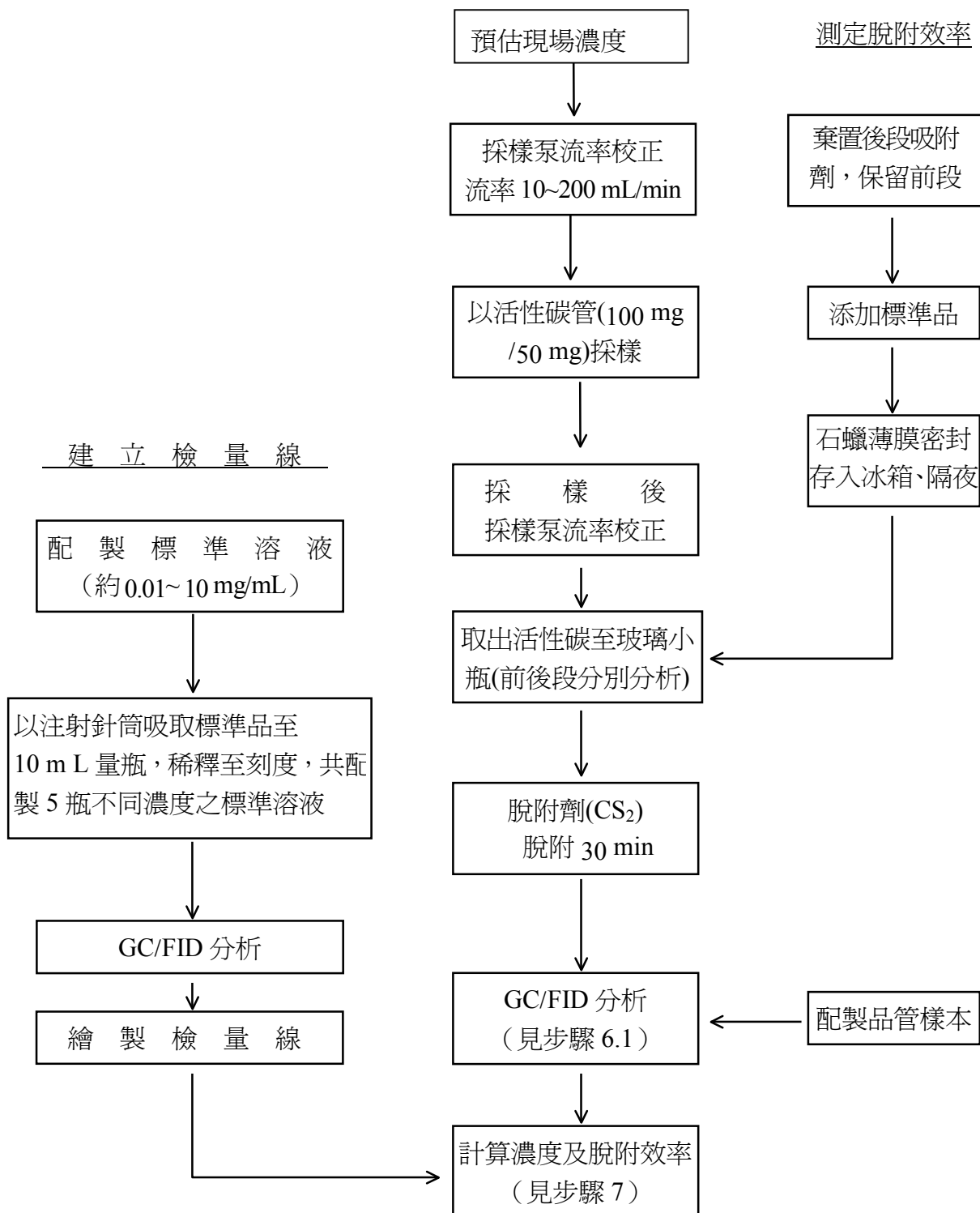
以注射針驅動法(syringe drive method)產生標準氣體，並於 30 °C，80 % RH 高濕環境進行採樣測試，carbon tetrachloride 於 20 ppm, chlorobenzene 於 149 ppm，chloroform 於 100 ppm，o-dichlorobenzene 於 100 ppm，1,1-dichloroethane 於 406 ppm，1,2-dichloroethane 於 400 ppm，tetrachloroethylene 於 190 ppm，採樣流率 200 mL/min 下採集，則其採集時間分別於 240 分，240 分，150 分，175 分，60 分，80 分及 240 分時有 5 %破出(break through)，其建議破出體積分別為 32 L，32 L，20 L，23.3 L，8 L，10.6 L 及 32 L，由實驗結果顯示，在高濕環境下採集後，將樣本冷藏貯存，則於貯放 15 天後樣本之回收率均可達 90 %以上，其中 carbon tetrachloride 及 chloroform，於 15 天後之回收率較低，僅達 75 %及 79 %，故 CCl₄, CHCl₃ 於採樣後應儘速分析。

10. 參考文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed., Department of Health, Education, and Welfare, Publ. NIOSH Method 1003, 1994.
- [2] 勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準，行政院勞工委員會，民國 84 年 6 月。
- [3] 勞工作環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇，行政院勞工委員會，民國 84 年 12 月。

附註一 採樣分析流程圖

四氯化碳 採樣及分析



附註二 所參考分析方法之主要數據

1. 本分析方法係參考 NIOSH 方法 1003 (8/15/1994)而成 [1]。

2. 儀器分析條件

方 法：GC/FID

分析物：四氯化碳

脫 附：1 mL CS₂，放置 30 分鐘

注射量：5 μ L

溫 度：— 注入口：155 °C

— 偵檢器：200 °C

— 管柱：60 °C

管 柱：6 m $\times$ 3 mm OD 不銹鋼管，管內填充 10 % SP-1000 on Chromosorb WHP,
80/100 mesh。

標準樣品：分析物溶於 CS₂ 中

範 圍：0.2~7 mg/樣本

預估偵測極限：0.01 mg/樣本 [3]

分析變異係數(CV_a)：3.7 %

3.方法評估

以下的結果是 NIOSH 1003 方法使用添加樣本(spiked sample)和標準氣體所得，採集介質是 SKC 批號 105 椰子殼活性碳。方法評估之數據見表 1。實驗室內測試是利用氣體產生器添加標準氣體樣本，於 SKC 批號 105 椰子殼活性碳上[1]。

表 1 NIOSH 1003 方法評估之數據 [1]

化 合 物	範圍 mg/m ³	採樣量 L	分析精密度 偏差 (CV _T)	脫 附 效 率 (%)
四氯化碳	65-299	15	3.7 %	96 %@1.3-4.8 mg